

## Chapitre 2 : PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES FLUIDES THERMODYNAMIQUES GAZ PARFAIT- GAZ RÉELS ET CHANGEMENTS DE PHASES

---

### I. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES FLUIDES THERMODYNAMIQUES. :

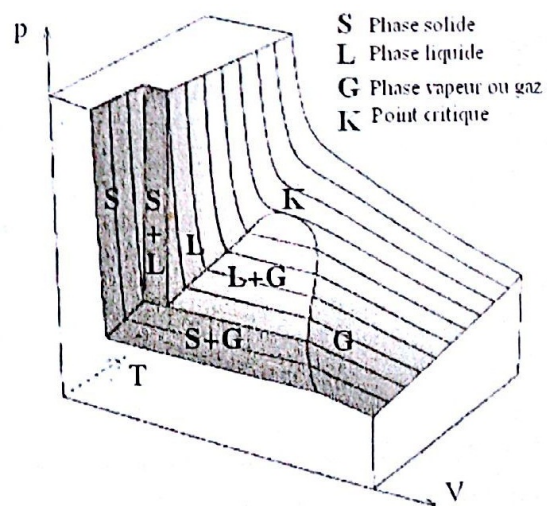
Un fluide est un corps déformable sous l'action d'une force très faible : gaz et liquides. Un gaz occupe tout l'espace qui lui est offert et reste toujours homogène. Si la hauteur n'est pas trop grande, la pression est la même en tout point d'une masse gazeuse. En réalité dans certaines conditions, on peut passer de manière continue d'un gaz à un liquide. Nous verrons cela dans la suite de ce chapitre.

Les molécules d'un fluide sont en mouvement incessant, désordonné, extrêmement rapide ; ce qui favorise l'échange. On ne peut donc étudier que les effets moyens. Par exemple, à température constante, la distance moyenne entre molécules est constante. Elle est plus grande pour gaz que pour les liquides. La compressibilité des gaz est beaucoup plus grande que celle des liquides.

#### I.1. Propriétés thermoélastiques

Les propriétés thermoélastiques des fluides concernent les variations et la dépendance des grandeurs pression  $P$ , volume  $V$  et température  $T$ .

Les variables pression ( $P$ ), volume, ( $v$ ), température ( $T$ ) sont reliées entre elles. Si deux variables sont choisies, la troisième est fixée par l'équation :  $f(P, v, T) = 0$ . C'est l'équation caractéristique, ou l'équation d'état d'un fluide. Il n'y a pas d'équation d'état valable pour tous les gaz, sauf dans le cas limite des faibles pressions. Dans un espace à trois dimensions  $P$ ,  $v$ ,  $T$ , la fonction  $f(P, v, T)$  est une surface qui délimite les différents états physiques des corps purs. On distingue la phase solide, liquide, vapeur ou gaz hypercritique.



Le passage de l'état solide liquide ou vapeur en une autre est appelé changement de phases.

Le but de l'étude des phases vapeur est de rechercher la relation  $f(P, v, T) = 0$  qui caractérise l'état thermodynamique du système encore appelée équation d'état.

## I.2. Coefficients thermoélastiques des fluides thermodynamiques

Les coefficients thermoélastiques d'un fluide soumis aux seules forces de pression, caractérisent les transformations isobares ( $P=\text{cte}$ ), isochores ( $V=\text{cte}$ ) et isothermes ( $T=\text{cte}$ ).

### I.2.1. Coefficient de dilatation isobare

Il exprime la variation du volume d'un fluide, en fonction de la température, à pression constante. On peut distinguer :

- le coefficient moyen de dilatation isobare entre 0 et  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) et  $T_0$  et  $T$  (K) avec  $V_0 = V(T_0)$  s'écrit :

$$\alpha_0^T = \frac{1}{V_0} \frac{V(T) - V_0}{T} \quad \text{isobare} \quad \text{ou encore} \quad V = V_0 (1 + \alpha_0^T T)$$

et entre  $T_0$  et  $T$   $\alpha_{T_0}^T = \frac{1}{V_0} \frac{V(T) - V_0}{T - T_0}$

- le coefficient de dilatation isobare, correspondant à une transformation infinitésimale entre les états  $(T, V)$  et  $(T+dT, V+dV)$  :

$$\alpha_p(T) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{en degré}^{-1} ({}^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ ou } \text{K}^{-1})$$

### I.2.2. coefficients de compression isochore

On définit de même entre 0 et  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) :

- le coefficient moyen de compression isochore) :  $\beta_0^T = \frac{1}{P_0} \frac{P(T) - P_0}{T} \quad \text{ou} \quad P = P_0 (1 + \beta_0^T T)$

- le coefficient de compression isochore :  $\beta_v(T) = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad \text{en degré}^{-1} ({}^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ ou } \text{K}^{-1})$

### I.2.3 coefficient de compressibilité isotherme

Ce coefficient positif exprime la variation du volume en fonction de la pression, à température constante.

Or le volume diminue lorsque la pression augmente, d'où l'introduction du signe - dans l'expressions du coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_p^T = - \frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{P - P_0} \quad \text{le coefficient moyen de compressibilité (en } \text{Pa}^{-1}\text{)}.$$

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{le coefficient de compressibilité isotherme (en } \text{Pa}^{-1}\text{)}.$$

### I.2.4 Relation entre $\alpha_P$ , $\beta_V$ et $\chi_T$ :

Ces coefficients thermoélastiques ne sont pas indépendants, mais vérifient la relation suivante :

$$\alpha_p = P \cdot \beta_v \cdot \chi_T$$

On sait que :  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1$   $P \cdot \beta_v \cdot (-V \chi_T) (V \alpha_p)$



## II. PHASE VAPEUR D'UN CORPS PUR : GAZ PARFAIT – GAZ RÉEL

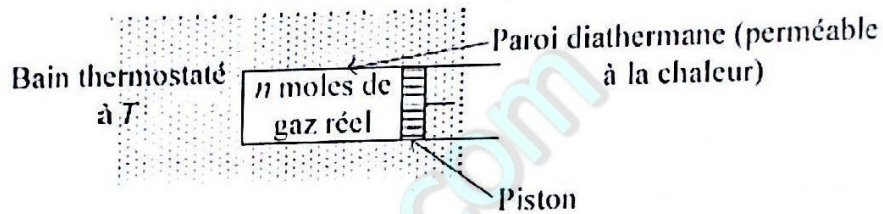
Nous nous intéresserons particulièrement à l'état le plus compressible : l'état gazeux.

### II.1. Modélisation des gaz réels aux faibles pressions

L'expérience montre qu'à très faible pression, les gaz réels obéissent à des lois thermodynamiques simples.

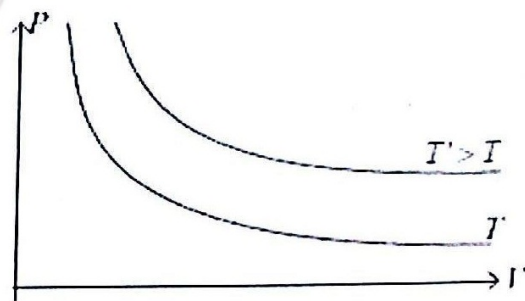
#### II.1.1. Isothermes des Gaz réels aux faibles pressions

On considère  $n$  moles d'un gaz réel enfermées dans un cylindre muni d'un piston mobile.



L'ensemble est placé dans un bain thermostaté à température constante. Les parois du cylindre sont perméables à la chaleur.

Le diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ) montre que les courbes des diverses isothermes ont l'allure d'une hyperbole.



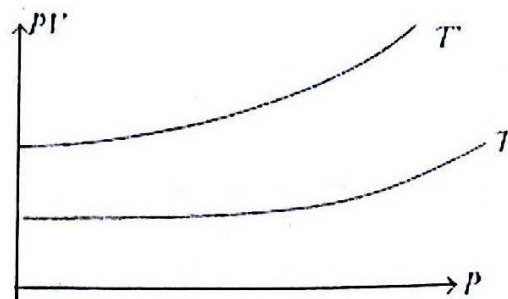
#### II.1.2. Lois expérimentales

##### a) Loi de Boyle-Mariotte (1670) :

A priori, le produit  $PV$  dépend de la quantité de matière, de la température, de la pression et de la nature du gaz considéré.

A température fixe, et aux pressions évanouissantes ( $P \rightarrow 0$ ) le produit  $PV$  ne dépend pas de  $P$  et les isothermes d'Amagat sont des portions de droites horizontales comme le montre le diagramme d'amagat ( $PV, P$ ) ci-contre.

$PV = f(\text{Quantité de matière, Température})$



b) Loi de Gay-Lussac-Charles (1800) :

La loi de variation du produit PV est la même pour tous les gaz. PV est fonction de la température.

$$PV = KT$$

c) Loi d'Avogadro-Ampère (1810) :

A température fixe, le produit PV est proportionnel au nombre N de molécules.

$$PV = NKT$$

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  molécules/mole

Nombre de moles :  $n = N / N_A$        $PV = nRT$

## II.2. Les gaz Parfaits

### II.2.1. Définition d'un gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz idéal qui obéit à la loi *Boyle-Mariotte*, à celle *Gay-Lussac* et à la loi d'*Avogadro-Ampère*. C'est un gaz idéal constitué de particules :

- identiques (de même masse et de dimension négligeable) ;
- uniformément réparties dans l'enceinte qui les contient ;
- suffisamment espacées de façon à pouvoir négliger toutes sortes d'interactions entre ces particules y compris la pesanteur.

Le Gaz parfait est caractérisé par l'équation d'état suivante :  $PV = nRT$

P, T, V et étant respectivement la pression, la température et le volume total du système.

le nombre de moles n représente le rapport de la masse m du système sur sa masse molaire M.

$n = \frac{m}{M}$  et R une constante appelée constante universelle des gaz parfait.

#### Calcul de R :

Conditions normales : Pression atmosphérique  $P_0 = 1.013 \cdot 10^5$  Pa. Et  $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273.15\text{K}$

Volume molaire : 1mole de gaz parfait occupe dans les conditions normales de température et de pression 22.4 l.

$$R = n \frac{P_0 V_0}{T_0} = 1 \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,314 \text{ J(mole}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad R = 8.314 \text{ Jmole}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Sous forme massique, l'équation d'état du gaz parfait s'écrit :  $Pv = rT$  avec  $r = \frac{R}{M}$

ou encore  $P = \rho r T$  puisque  $\rho = \frac{1}{v} = \frac{m}{V}$

v : le volume massique du gaz ( $v = V / m$ )

r : la constante massique du gaz, elle est caractéristique du gaz parfait choisi.



**Exemples :**

$$r(O_2) = \frac{K_B}{m} = \frac{1,3807 \cdot 10^{-23}}{5,314 \cdot 10^{-26}} = 259,8 \text{ J(Kg} \cdot \text{K)}^{-1} \text{ et } r(H_2) = \frac{K_B}{m} = \frac{1,3807 \cdot 10^{-23}}{0,3321 \cdot 10^{-26}} = 4.154 \text{ J(Kg} \cdot \text{K)}^{-1}$$

$$R(O_2) = 32 \times 0,2598 = 8,3136 \quad \text{et} \quad R(H_2) = 2 \times 0,2598 = 8,314$$

$K_B$  : la constante de Boltzman;  $m$  : la masse de l'atome d'hydrogène ou d'oxygène et  $R = M r$ .

$R$  est la même pour n'importe quel gaz. C'est la constante universelle des gaz parfaits.

**II.2.2. Propriétés thermoélastiques d'un gaz parfait**

Les coefficients thermoélastiques d'un gaz parfait sont :

$$\alpha_p(T) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad \beta_v(T) = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \quad \chi_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P}$$

on vérifie que:  $\alpha_p = \beta_v$  et  $\alpha_p = P\beta_v\chi_T$

**II.2.3. Autres Propriétés du gaz parfait**

Pour un système fermé	Transformation isotherme	Transformation isochore	Transformation isobare
$\frac{P V}{T} = C^{\text{te}}$	$P V = C^{\text{te}}$	$\frac{P}{T} = C^{\text{te}}$	$\frac{V}{T} = C^{\text{te}}$

**II.2.4. Énergie et Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait**

Dans un gaz à faible pression ou à température élevée, les particules sont suffisamment espacées et la distance intermoléculaire est très grande par rapport à celle dans un solide ou dans un liquide. L'énergie potentielle d'interaction est donc négligeable et l'énergie interne se présente essentiellement sous forme d'énergie cinétique d'agitation thermique :

$$u = \frac{1}{2} v_m^2$$

$v_m$  étant la vitesse moyenne de déplacement des molécules.

Selon la théorie de Boltzmann, les chaleurs spécifiques d'un gaz parfait obéissant à l'équation d'état

$P \cdot v = rT$ , restent constantes :

$$\text{- pour un gaz monoatomique} \quad c_v = \frac{3}{2} r = \text{cte} \quad \text{et} \quad c_p = \frac{5}{2} r = \text{cte} ;$$

$$\text{- pour un gaz diatomique} \quad c_v = \frac{5}{2} r = \text{cte} \quad \text{et} \quad c_p = \frac{7}{2} r = \text{cte} .$$

On vérifie facilement que :

$$c_p - c_v = r \quad (\text{relation de Mayer})$$

$r = \frac{R}{M}$  (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) étant la constante réduite qui dépend du gaz parfait ou semi-parfait considéré.

$R = 8,314$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) est la constante universelle des gaz parfaits,  $M$  sa masse molaire (kg) et  $T$  la température du gaz en Kelvin.

En pratique, les chaleurs massiques  $c_p$  et  $c_v$  varient en fonction de la température, on ne peut donc rencontrer que des gaz semi-parfaits.

### II.2.5. Gaz semi-parfait

Un gaz semi-parfait est un gaz qui obéit à l'équation d'état  $Pv = rT$ , Il possède les mêmes propriétés que les gaz parfaits sauf que ses chaleurs spécifiques  $c_p$  et  $c_v$  sont fonction de la température.

L'énergie interne  $u$  et l'enthalpie  $h$  ne sont fonction que de la température

$$u = u(T) \quad \text{et} \quad h = h(T) \quad \text{leurs différentielles s'écrivent} \quad du = c_v dT \quad \text{et} \quad dh = c_p dT$$

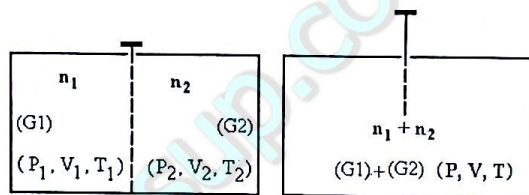
la différentielle de l'entropie « s » peut s'écrire sous la forme :

$$\text{en fonction des variables (T et v)} \quad ds = c_v \frac{dT}{T} + r \frac{dv}{v} \quad \text{et} \quad (\text{T et P}) \quad ds = c_p \frac{dT}{T} - r \frac{dP}{P}$$

### II.2.6. Mélange idéal de gaz parfaits - Notion de pression partielle

Deux gaz parfaits  $G_1$  et  $G_2$  initialement séparés par une paroi coulissante (figure ci-contre) sont mélangés en retirant cette paroi.

Les molécules des deux gaz diffusent dans tout le volume  $V$  ( $V = V_1 + V_2$ ).



On peut écrire :

$$\frac{P V}{T} = \frac{P_1 V_1}{T_1} + \frac{P_2 V_2}{T_2} = (n_1 + n_2) R$$

Ou encore :

$$\left( \frac{P V}{T} \right)_{\text{après mélange}} = \sum_i \left( \frac{P_i V_i}{T_i} \right)_{\text{avant mélange}}$$

Chaque gaz parfait dans le mélange idéal est caractérisé par sa pression partielle :

$$P_i = n_i \frac{R T}{V} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P = X_{m,i} P \quad \text{avec} \quad X_{m,i} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \text{ est la fraction molaire du gaz } i$$

On a alors  $P = \sum_i P_i$  Loi de Dalton

## II.3. Les GAZ REELS

A très faible pression, tous les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits :  $Pv = rT$ . Si la pression augmente, la loi qui décrit le comportement du gaz s'écarte de celle des gaz parfaits, surtout aux hautes pressions (quelques barres).

Les gaz réels ont donc un **comportement différent** des gaz parfaits. Les gaz réels sont :

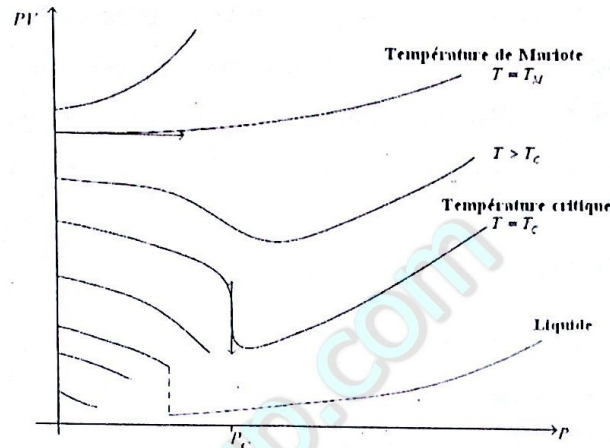
- décrits par des **lois différentes** et plus complexes
- **liquéfiabiles** à une température inférieure à la température critique  $T_c$ .



Dans un gaz réel, la distance entre les molécules est assez grande, l'énergie potentielle d'interaction est faible et l'énergie interne se présente essentiellement sous forme d'énergie cinétique d'agitation thermique. Dans un gaz parfait, ces distances sont très grandes par rapport aux dimensions de ces molécules (supposées ponctuelles) et l'énergie potentielle est nulle.

### II.3.1. Lois expérimentales (loi de Boyle-Mariotte)

La loi de Boyle-Mariotte n'est plus vérifiée et le produit  $PV$  varie selon la nature du gaz considéré.



Le diagramme d'Amagat établi pour un gaz réel montre que si  $T < T_c$ , les isothermes s'interrompent à une certaine valeur de la pression appelée pression de saturation ou les deux phases liquide et vapeurs coexistent (changement d'état).

Si par contre,  $T > T_c$ , il n'y a pas de discontinuité. Il y a donc une seule phase fluide et on n'arrive pas à faire la distinction entre liquide et gaz.

Au point critique ( $T_c$  et  $P_c$ ), on a une tangente verticale et la compressibilité est infinie.

La température de Mariotte  $T_M$  est liée à la pente de l'isotherme d'Amagat  $\left. \frac{\partial PV}{\partial P} \right|_T$  en  $P = 0$

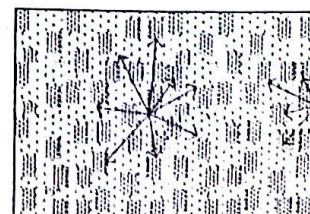
Cette pente est négative ( $< 0$ ) si  $T < T_M$ , nulle à  $T_M$  et positive si  $T > T_M$ .

### II.3.2. Modèle de Van Der Waals - Equation d'état

Van Der Waals apporte deux corrections à l'équation d'état  $Pv = rT$  en faisant intervenir d'une part l'effet des forces d'interactions entre molécules et d'autre part l'effet du volume des molécules.

#### Notion de Pression interne

Les forces attractives de Van-Der-Waals entre les différentes molécules et leurs proches voisins ne sont pas négligeables et ne sont pas partout les mêmes. En effet, elles sont nulles au centre et différentes de zéro près de la paroi (direction perpendiculaire et sens opposé à la paroi)



La vitesse des molécules diminue lorsqu'elles se rapprochent de la paroi. Elles sont ainsi freinées par les molécules voisines et la pression exercée sur la paroi est à son tour plus faible. La pression à l'intérieur du gaz est alors supérieure à celle mesurée. Ainsi, Van-Der-Waals remplace  $P$  par  $(P + a/V^2)$ .

### Notion de covolume

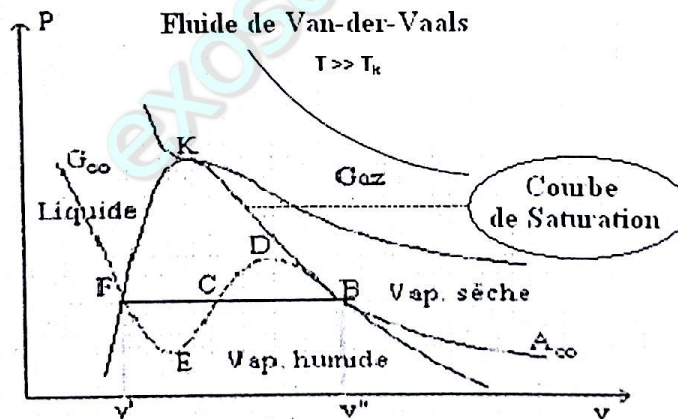
Les molécules ont un volume fini et la distance entre deux molécules voisines doit obligatoirement dépasser la somme de leurs rayons. De plus, lors d'une compression isotherme, lorsque la pression  $P$  tend vers l'infini, le volume ne doit pas tendre vers 0 mais vers une valeur constante  $b$  qui représente le covolume du gaz. Pour cela, Van-Der-Waals remplace le volume massique  $v$  par  $v - b$ .

L'équation d'état des gaz réels se met sous la forme :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT \quad \text{pour l'unité de masse.} \quad \text{avec} \quad \frac{a}{v^2} \ll P \quad \text{et} \quad b \ll v$$

$a$ ,  $b$  et  $r$  sont des constantes caractéristiques du gaz.

Ces constantes peuvent être déterminées en utilisant les propriétés du point critique  $K$ .



Représentation de l'état du fluide de Van-der-Waals dans le diagramme de Clapeyron.

Sur le palier de changement d'état BF, le point B représente l'état thermodynamique de la vapeur surchauffée sans liquide son abscisse  $V_B = V''$ ; le point F représente l'état thermodynamique du liquide saturé sans vapeur son abscisse  $V_F = V'$ .

Le point C entre B et F, d'abscisse  $V_C$ , représente un état saturé du fluide où les deux phases liquide et vapeur sont en équilibre à des proportions variables.

Sur ce palier de changement de phases BF la température et la pression restent inchangées par contre toutes les autres grandeurs ( $v, u, h, s, f, g$ ) sont différentes pour les deux phases.



### II.3.3. Point critique

Au point critique K ( $P_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$ ), l'isotherme critique possède un point d'inflexion à tangente horizontale soit :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_K} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_K} = 0$$

A partir de l'équation d'état de Van Der Waals, on obtient :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{r T_K}{(v_K - b)^2} + \frac{2a}{v_K^3} = 0$$

et :

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2 r T_K}{(v_K - b)^3} - \frac{6a}{v_K^4} = 0$$

Or :

$$\left(P_K + \frac{a}{v_K^2}\right)(v_K - b) = r T_K$$

on obtient :

$$a = 3 P_K v_K^2$$

$$b = \frac{v_K}{3}$$

et

$$r = \frac{8 P_K v_K}{3 T_K}$$

ou encore

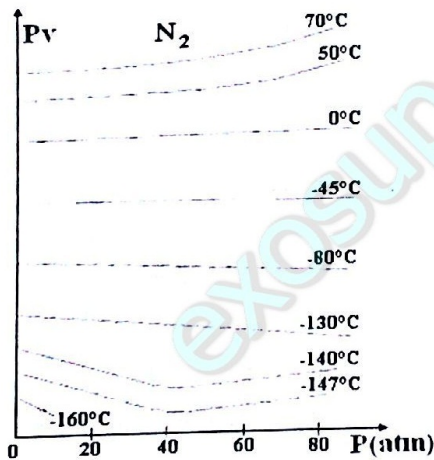
$$P_K = \frac{a}{27 b^2}$$

$$V_K = 3b$$

$$T_K = \frac{8a}{27 r b}$$

Notons que :

$$\frac{P_K v_K}{r T_K} = \frac{3}{8} = 0.375$$



La température critique de l'azote est  $T_K = -147^\circ\text{C}$ . Pour  $T > T_K$ , il n'y a pas de liquéfaction possible. À  $-160^\circ\text{C}$ , la courbe s'arrête car l'azote devient liquide.

La température critique de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) est  $-240^\circ\text{C}$ , celle de l'oxygène ( $\text{O}_2$ )  $-118^\circ\text{C}$  et du dioxyde de Carbone ( $\text{CO}_2$ ) est  $31^\circ\text{C}$ .

### II.2.4. Facteur d'imperfection Z.

Le rapport  $Z = \frac{Pv}{rT}$  s'appelle le facteur d'imperfection. Il vaut 0.375 pour un fluide de Van-der-Waals, alors qu'il vaut 1 pour un gaz parfait.

	facteur d'imperfection $Z = \frac{Pv}{rT}$ pour les pressions :		
Gaz à $T = 0^\circ\text{C}$	0.1 atm	1 atm	50 atm
He	1.0000	1.0001	1.0253
$\text{H}_2$	1.0002	1.0007	1.0316
$\text{N}_2$	0.9999	0.9995	0.9841
$\text{O}_2$	1.0000	0.9992	0.9565
$\text{CH}_4$	1.0000	0.9979	0.8822
$\text{CO}_2$	0.9993	0.9932	0.1040

Le tableau ci-dessus donne la variation de  $Z$  avec la pression et en fonction de la nature du gaz. On constate que le facteur d'imperfection  $Z$  s'écarte de l'unité au fur et à mesure que la pression augmente. Ceci résulte du rapprochement des particules et par conséquent des diverses interactions entre ces particules.

La dispersion de ces facteurs montre que l'équation de Van-Der-Waals ne représente qu'imparfaitement le comportement des fluides réels.

### II.2.5. Énergie interne du gaz de Van-Der-Waals

Selon l'équation d'état  $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT$ ,

$$\text{Or : } du = c_v dT + (\ell - P) dv \quad \text{avec} \quad \ell = T \left[ \frac{\partial P}{\partial T} \right]_v \quad \text{et} \quad du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

$$\text{de même : } ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{\ell}{T} dv \quad \text{et} \quad ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{r}{v - b} dv$$

$$\text{Si } c_v = \text{cte} \quad \text{alors : } u = c_v T - \frac{a}{v} + \text{cte} \quad \text{et} \quad s = c_v \ln(T) + r \ln(v - b) + \text{cte}$$

### II.3.5. Représentation des résultats dans le domaine des basses pressions.

Pour un gaz réel, le produit  $Pv$  n'est pas constant. On l'écrit alors :

$$Pv = A + B.P + C.P^2 + \dots$$

En première approximation  $Pv \approx A$  donc  $P$  est proportionnelle à  $\frac{1}{v}$

$$\text{ce qui donne : } Pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C'}{v^2} + \dots$$

$$\text{ou encore en mettant } A \text{ en facteur : } Pv = A(1 + m.P + n.P^2 + \dots) \quad \text{et} \quad Pv = A\left(1 + \frac{m'}{v} + \frac{n'}{v^2} + \dots\right)$$

$A, B, C, B', C', m, n, m', n', \dots$  sont des constantes qui dépendent de la température

On peut par exemple prendre comme approximation :  $Pv = A + B.P$  pour des pressions relativement faibles entre 2 et 20 atmosphères

On retrouve bien la loi de Mariotte aux faibles pressions : Si  $P \rightarrow 0$  alors  $Pv = A$

A température constante, le produit  $Pv$  tend vers une limite qui ne dépend que de cette température.

Le gaz parfait n'existe pas c'est une bonne approximation aux basses pressions.

### II.3.6. Autres équations d'état

Equation de Dieterici : pour une mole

$$P(v_m - b) \exp\left(\frac{a'}{RTv_m}\right) = RT$$

Equation de Berthelot-Clausius :

$$\left(P + \frac{a''}{Tv^2}\right)(v - b) = rT \quad \text{pour l'unité de masse}$$

Equation de Viriel : pour une mole

$$Z = \frac{PV}{nRT} = 1 + B(T) \frac{n}{v} + C(T) \frac{n^2}{v^2} + \dots \quad \text{Les coefficients } B(T), C(T), \dots \text{ sont appelés coefficients}$$

de Viriel, exprimés en fonction des forces intermoléculaires

Les gaz réels vérifient tous la loi des gaz parfaits lorsque la pression est très faible.



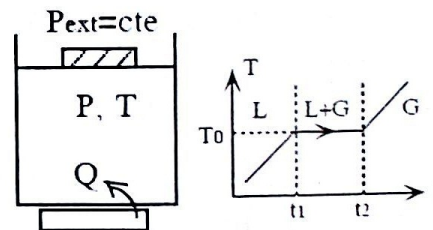
### III. LES CHANGEMENTS D'ÉTAT D'UN CORPS PUR

La matière est la substance qui compose tout corps ayant une réalité tangible. Ses trois états les plus communs sont l'état solide, l'état liquide, l'état gazeux. La matière occupe de l'espace et possède une masse. On dénombre une quantité impressionnante d'autres états que l'on n'observe que dans des conditions très particulières voire extrêmes. Par exemple, la superfluidité affecte l'Hélium au voisinage du zéro absolu (vers  $-270^{\circ}\text{C}$ ) ; le plasma n'existe pas sur Terre mais représente l'état de 99% de la matière visible de l'univers. Mais d'autres ont lieu dans notre vie quotidienne : l'état colloïdale, le gel, la plupart de nos organes sont dans cet état là ; les cristaux-liquides présentent des propriétés particulièrement appréciables pour l'affichage des montres à quartz ; la surfusion est un cas particulier que l'on observe tous les jours, elle regroupe des états intermédiaires métastables,...

#### III.1. Effet de la température et de la pression

##### III.1.1. Effet de la température

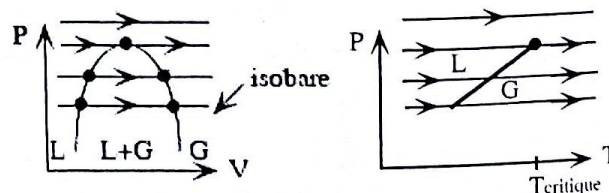
En apportant de la chaleur de façon régulière à pression constante à une masse de liquide introduite dans cylindre à parois rigides et diatherme, on observe que la température augmente progressivement jusqu'à  $T_0$  à l'instant  $t_1$  où la première molécule de gaz apparaît.



La température se stabilise jusqu'à l'instant  $t_2$  correspondant à la disparition de la dernière gouttelette. Lors de la coexistence des deux phases (liquide et gaz), la température reste toujours constante  $T = \text{cte}$  quelle que soit la quantité de liquide et de gaz en présence.

Lorsqu'on réitère pour différentes pressions, on s'aperçoit que :

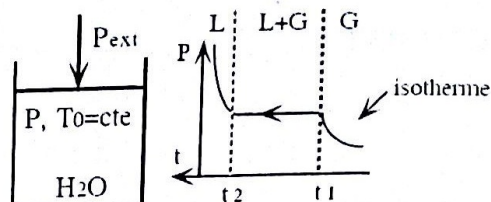
- tant que la pression est inférieure à une certaine valeur critique  $P_c$ , on assiste à un changement de phases ; mais dès que la pression la dépasse, il n'y a plus de palier de température.



### III.1.2. Effet de la pression

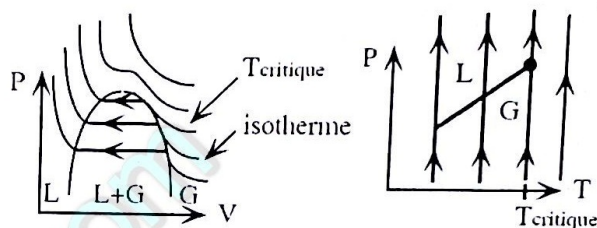
On exerce une force de pression croissante de façon à diminuer régulièrement le volume. Initialement le corps pur est sous la phase gazeuse.

$t_1$  correspond à l'apparition de la première gouttelette de liquide et  $t_2$  la disparition de la dernière molécule de gaz



On observe que lors de la coexistence des deux phases (liquide et gaz), on peut imposer la température  $T_0$  ; mais quelle que soit la quantité de liquide et de gaz, on a toujours  $P = cte$ .

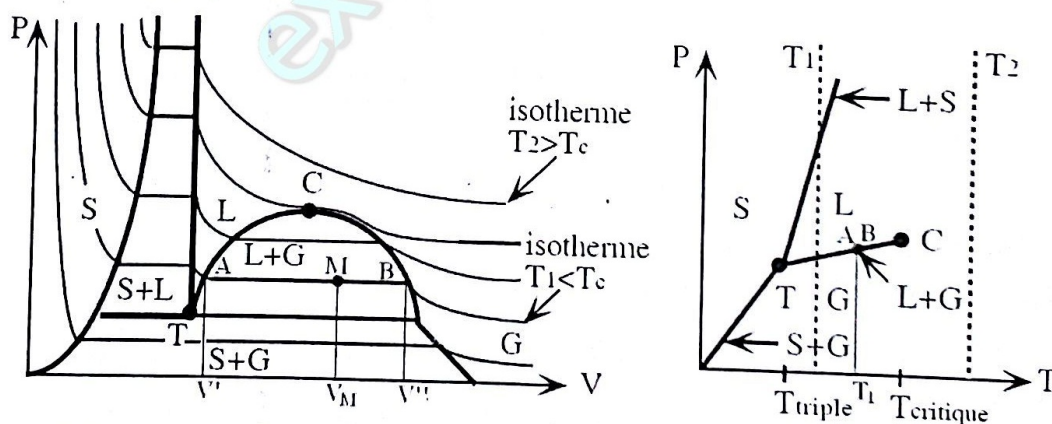
- Lorsqu'on réitère pour différentes températures, on s'aperçoit que au-delà de la température  $T_c$ , il n'y a plus de palier de pression. On passe de l'état liquide à l'état gazeux de façon continue..



## III.2. Diagrammes Thermodynamiques : (P;v) et (T,s)

### III.2.1. Diagramme (T;s)

On considère un gaz enfermé dans une enceinte diathermane, de volume variable, maintenue à la température  $T$ . on fait croître la pression du gaz avec des variations de volumes importantes (car les gaz sont très compressibles).



Si  $T < T_{triple}$ , On observe un palier de pression lors de la coexistence gaz - solide. La pression continue à croître mais le volume change peu car les solides sont peu compressibles.

Si  $T > T_{critique}$ , on observe un palier de pression lors de la coexistence fluide - solide, la pression continue à croître mais le volume change peu car les solides sont peu compressibles.

Si  $T_{triple} < T < T_{critique}$ , on observe un palier de pression lors de la coexistence gaz - liquide, la pression continue à croître avec des variations de volume moindres (car les liquides sont moins



compressibles). on observe enfin un palier de pression lors de la coexistence liquide - solide. la pression continue à croître mais le volume change peu car les solides sont peu compressibles.

Au point M, on note la coexistence des deux phases à liquide et vapeur en équilibre. Le système est dans un état de saturation. Le volume spécifique (massique ou molaires)  $V_M$  se trouve entre deux volumes caractéristiques  $V'$  et  $V''$  respectivement de la phase liquide saturé et celui de la vapeur saturée.

Les proportions de la phase liquide et vapeur en présence peuvent s'écrire sous la forme :  
On définit la fraction massique en vapeur  $x_V$  (ou en liquide  $x_{liq}$ ) comme étant le rapport de la masse vapeur  $m_V$  (ou liquide  $m_{liq}$ ) sur la masse totale  $m_0$  du système.

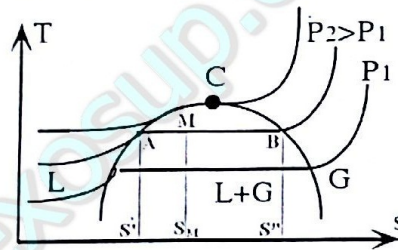
$$x_V = \frac{m_V}{m_0} \quad \text{et} \quad x_{liq} = \frac{m_{liq}}{m_0} \quad \text{avec} \quad m_0 = m_V + m_{liq}$$

$$x_V = \frac{V'' - V_M}{V'' - V'} \quad \text{et} \quad x_{liq} = \frac{V_M - V'}{V'' - V'} \quad \text{il en découle :} \quad x_V + x_{liq} = 1$$

$$V_M = V'' - x_V (V'' - V') \quad \text{ou encore} \quad V_M = V'' (1 - x_V) + V'$$

$$\text{Au point A on a :} \quad x_V = 0 \quad \text{et} \quad x_{liq} = 1 \quad \text{et au point B on a :} \quad x_V = 1 \quad \text{et} \quad x_{liq} = 0$$

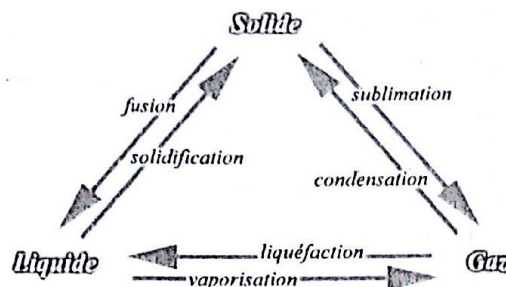
### III.2.2. Diagramme (T;s)



$$x_V = \frac{s'' - s_M}{s'' - s'} \quad \text{ou encore} \quad s_M = s'' - x_V (s'' - s')$$

### III.3. Chaleur latente de changement de phases

On appelle chaleur latente (massique ou molaire) de changement d'état d'un corps pur la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse de ce corps à température et pression constantes, d'un état (solide, liquide ou gazeux) à un autre état différent.

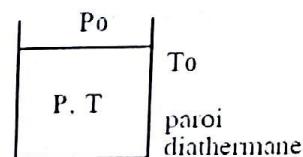


- le passage de l'état solide à l'état liquide s'appelle fusion, la chaleur reçue est la chaleur latente de fusion notée  $L_{fus}$  ; le passage inverse s'appelle solidification et la chaleur latente de solidification qui lui correspond est notée  $L_{sol} = -L_{fus}$  ;

- le passage de l'état liquide à l'état gazeux s'appelle vaporisation, la quantité de chaleur correspondante s'appelle chaleur latente de vaporisation notée  $L_{vap}$ , le passage inverse s'appelle liquéfaction et l'énergie-chaleur correspondante s'appelle chaleur de liquéfaction  $L_{liq} = -L_{vap}$ .
- le passage de l'état solide à l'état gazeux s'appelle sublimation, l'énergie-chaleur de changement d'état correspondante est la chaleur de sublimation notée  $L_{sub}$ ; le passage inverse s'appelle condensation

### III.4. ETUDE THERMODYNAMIQUES - FONCTIONS CARACTÉRISTIQUES

Soit un système en contact avec un réservoir de pression et une source de chaleur. Soit  $m$  la masse du système (en Kg) et  $n$  la quantité de matière (en mole).



On choisit  $P_0, T_0$  de façon à se situer : soit dans une phase pure, soit dans un mélange de deux phases, soit dans un mélange des 3 phases.

L'enthalpie libre  $G$  est la "bonne" fonction thermodynamique pour caractériser l'équilibre entre phases.

#### III.4.1. Règle des phases :

Elle fournit une relation entre le nombre  $v$  de degré de liberté d'un système, le nombre  $\varphi$  de phases en présences et celui des constituants indépendants  $C$ .

$$v = C + 2 - \varphi$$

Exemple : équilibre liquide  $\leftrightarrow$  vapeur

La variance du système  $v = 1 + 2 - 2 = 1$  c'est un équilibre monovariant c-à-d des deux variables  $P$  et  $T$ , une seule variable seulement peut être choisie arbitrairement ou encore qu'il existe une relation  $P = f(T)$  décrivant complètement le système.

Sous une phase (liquide, solide ou vapeur) on a :  $C = 1$  ;  $\varphi = 1$  donc  $v = 2$

Au point triple où coexistent les trois phases la variance est nulle ( $C = 1$  ;  $\varphi = 3$  et  $v = 0$ ) et on ne peut choisir, en conséquence ni la pression  $P$ , ni la température  $T$ .

### III.4.2. Fonctions d'états - énergie et enthalpie libres

#### III.4.2.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, plusieurs propriétés thermodynamiques ont été définies, comme par exemple : la pression, la température, le volume spécifique, l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie, etc. Nous allons à présent introduire l'énergie libre et l'enthalpie libre.



L'énergie libre et l'enthalpie libre sont deux fonctions d'état très importantes dans la thermodynamique des équilibres, en thermochimie par exemple.

### III.4.2.2. Enregie libre F

La quantité  $U - TS$  est une propriété thermodynamique appelée énergie libre (ou fonction d'Helmotz). C'est une propriété extensive et sera désignée par le symbol  $F$ .  $F = U - TS$

L'énergie libre spécifique s'écrit :  $f = \frac{F}{m} = \frac{U}{m} - T \frac{S}{m} = u - T s$

La différentielle de  $F$  est une différentielle totale exacte.

$$dF = dU - TdS - SdT \quad \text{Or} \quad dU = -PdV + TdS$$

$$\text{On obtient alors : } dF = -PdV - SdT \quad \text{ou par unité de masse } df = -Pdv - sdT$$

### III.4.2.3. Enthalpie libre G

La quantité  $H - TS$  est une propriété thermodynamique appelée enthalpie libre (ou fonction de Gibbs). C'est une propriété extensive et sera désignée par le symbol  $G$ .  $G = H - TS$

L'enthalpie libre spécifique s'écrit :  $g = \frac{G}{m} = \frac{H}{m} - T \frac{S}{m} = h - T s$

La différentielle de  $G$  est une différentielle totale exacte.

$$dG = dH - TdS - SdT \quad \text{Or} \quad dH = VdP + TdS$$

$$\text{On obtient alors : } dG = VdP - SdT \quad \text{ou par unité de masse } dg = vdP - sdT$$

### III.4.3. Relations de Maxwell

Les relations de maxwell vont nous servir pour démontrer certaines relations et équations thermodynamiques tel que l'équation de Clapeyron.

Pour obtenir les relations de maxwell, nous allons appliquer le théorème suivant :

Si une fonction  $z = z(x, y)$  est différentielle totale exacte

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad \text{soit} \quad dz = A dx + B dy \quad \text{Alors} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y, \text{ rel de Maxwell}$$

En appliquant ce théorème aux fonctions d'état  $U, H, G$  et  $F$ , on obtient :

$dU = -PdV + TdS$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ 1 <sup>ère</sup> rel de Maxwell
$dH = VdP + TdS$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ 2 <sup>ème</sup> rel de Maxwell
$dF = -PdV - SdT$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 3 <sup>ème</sup> rel de Maxwell
$dG = VdP - SdT$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 4 <sup>ème</sup> rel de Maxwell

### III.4.4. Coefficients calorimétriques et U, H, S

#### III.4.4.1. En fonction des variables T et V

$$\bullet \text{ } dU = C_V dT + (\ell - P) dV \quad \frac{\partial C_V}{\partial V}_T = \frac{\partial(\ell - P)}{\partial T}_V$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial V}_T = \frac{\partial \ell}{\partial T}_V - \frac{\partial P}{\partial T}_V \quad \text{relation 1}$$

$$\bullet \text{ } dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV \quad \frac{\partial(\frac{C_V}{T})}{\partial V}_T = \frac{\partial(\frac{\ell}{T})}{\partial T}_V$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial C_V}{\partial V}_T = \frac{1}{T} \frac{\partial \ell}{\partial T}_V - \frac{\ell}{T^2} \quad \frac{\partial C_V}{\partial V}_T = \frac{\partial \ell}{\partial T}_V - \frac{\ell}{T} \quad \text{relation 2}$$

en identifiant les rel 1 et 2 on obtient :

$$\ell = T \frac{\partial P}{\partial T}_V \quad \text{1ère relation de Clapeyron}$$

l'expression de dU devient :  $dU = C_V dT + (T \frac{\partial P}{\partial T}_V - P) dV$

$$\frac{\partial C_V}{\partial V}_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[ T \frac{\partial P}{\partial T}_V - P \right]_V = T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2}_V$$

L'application de ces relations aux gaz parfaits montre que :

$$\ell = T \frac{\partial P}{\partial T}_V = P \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_V}{\partial V}_T = 0 \quad \text{donc } C_V \text{ ne dépend que de } T.$$

#### III.4.4.2. En fonction des variables T et P

$$\bullet \text{ } dH = C_P dT + (h + V) dP \quad \frac{\partial C_P}{\partial P}_T = \frac{\partial(h + V)}{\partial T}_P$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial P}_T = \frac{\partial h}{\partial T}_P + \frac{\partial V}{\partial T}_P \quad \text{relation 1'}$$

$$\bullet \text{ } dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP \quad \frac{\partial(\frac{C_P}{T})}{\partial P}_T = \frac{\partial(\frac{h}{T})}{\partial T}_P$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial C_P}{\partial P}_T = \frac{1}{T} \frac{\partial h}{\partial T}_P - \frac{h}{T^2} \quad \frac{\partial C_P}{\partial P}_T = \frac{\partial h}{\partial T}_P - \frac{h}{T} \quad \text{relation 2'}$$

en identifiant les rel 1' et 2' on obtient

$$h = -T \frac{\partial V}{\partial T}_P \quad \text{2ème relation de Clapeyron}$$

l'expression de dU devient :  $dU = C_P dT + (-T \frac{\partial V}{\partial T}_P + V) dP$

$$\frac{\partial C_P}{\partial P}_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[ -T \frac{\partial V}{\partial T}_P + V \right]_P = -T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}_P$$

L'application de ces relations aux gaz parfaits montre que :

$$h = -T \frac{\partial V}{\partial T}_P = -V \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_P}{\partial P}_T = 0 \quad \text{donc} \quad C_P \text{ ne dépend que de } T.$$

Remarque:  $h = -TV \alpha_T$  étant lié au facteur de compression et de détente, il devient négligeable pour les liquides et les solides car ceux-ci sont faiblement compressibles.



### III.4.4.3. Autres relations

☛ Sachant  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$  et  $h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

on obtient la relation :

$$h = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

☛ A partir des expressions de la chaleur

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV \quad \text{et} \quad \delta Q = C_P dT + h dP$$

$$(C_P - C_V) dT = \ell \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] + h dP$$

on obtient :

$$h = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{et} \quad C_P - C_V = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T V \frac{\alpha^2}{\chi}$$

### III.4.5. Critère d'équilibre

Le second principe de la thermodynamique s'écrit :  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

#### III.4.5.1. Système à T et V Constants

$$dU = \delta Q - PdV \quad \text{donne} \quad dS \geq \frac{dU + PdV}{T}$$

$$\text{à } V = C^{\text{te}} \text{ on a : } dU - TdS \leq 0 \quad \text{et à } T = C^{\text{te}} \text{ on a : } d(U - TS) \leq 0 \quad \text{donc} \quad dF \leq 0$$

$$\text{à } T \text{ et } V \text{ constants} \quad dF = 0 \text{ le système est en équilibre.}$$

$$dF < 0 \text{ le système évolue spontanément.}$$

#### III.4.5.2. Système à T et P Constantes (cas les plus fréquents)

$$\text{On a } dS \geq \frac{dU + PdV}{T} \quad \text{ou encore} \quad dU + PdV - TdS \leq 0$$

$$\text{à } P = C^{\text{te}} \text{ on a : } d(U + PV) - TdS \leq 0 \quad \text{ou encore} \quad dH - TdS \leq 0$$

$$\text{à } T = C^{\text{te}} \text{ on a : } d(H - TS) \leq 0 \quad \text{donc} \quad dG \leq 0$$

$$\text{à } T \text{ et } P \text{ constants} \quad dG = 0 \text{ le système est en équilibre}$$

$$dG > 0 \text{ le système évolue spontanément.}$$

### III.4.6. Application des lois de la Thermodynamique au corps pur.

Un corps pur peut exister sous trois états : solide, liquide ou gaz. Il peut également présenter des formes stables ne différant entre elles que par des structures cristallines (variétés allotropiques)

Soit un équilibre à P et T données : Etat A [ $\varphi_A$ ]  $\leftrightarrow$  état B [ $\varphi_B$ ]

Lorsqu'il s'agit de l'équilibre d'un corps pur, il n'est pas nécessaire d'utiliser les grandeurs molaires partielles.

$$dG_{(T,P)} = G_A dn_A + G_B dn_B$$

Si on considère que A se transforme en B  $\rightarrow$   $-dn_A = dn_B$

$$\text{Donc} \quad dG_{(T,P)} = (G_A - G_B) dn_A = 0 \text{ (équilibre)} \quad \rightarrow \quad G_A = G_B \quad (\text{ou bien } \mu_A = \mu_B)$$

Pour que la réaction de A vers B évolue, il faut que  $dG < 0$

$$\text{Or } dn_A < 0 \quad \text{donc} \quad G_A - G_B > 0 \quad \text{c'est-à-dire} \quad \Delta G = G_B - G_A < 0.$$

### III.4.6.1. Relation entre P et T - Equation de clapeyron

L'équation de Clapeyron est une relation thermodynamique qui sert à déterminer la variation d'entropie ou de l'enthalpie d'un corps pur durant un changement d'état (vaporisation ou fusion, etc.).

Supposons que l'équilibre soit réalisé à T et P C<sup>tes</sup>.

$$G_{A(T,P)} = G_{B(T,P)}$$

$$\varphi_{(A)} \leftrightarrow \varphi_{(B)}$$

Cet équilibre subsistera si on se déplace d'un point (P,T) en un point voisin (P+dP, T+dT) à condition que :

$$G_{A(P+dP, T+dT)} = G_{B(P+dP, T+dT)} \quad \rightarrow \quad dG_A = dG_B$$

Nous savons par ailleurs qu'à composition constante :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = -S dT + V dP \quad \text{on en déduit : } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S = \frac{G - H}{T}$$

Equilibre  $\rightarrow dG_A = dG_B$  et  $G_A = G_B$

$$dG_A = dG_B \quad \rightarrow \quad \frac{G_A - H_A}{T} dT + V_A dP = \frac{G_B - H_B}{T} dT + V_B dP$$

$$G_A = G_B \quad \rightarrow \quad (V_B - V_A) dP = \frac{H_B - H_A}{T} dT$$

Ce qui donne la pente de changement d'état

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V} \quad \text{équation de clapeyron}$$

La chaleur latente m  $L_{A \rightarrow B}$  échangée lors d'un changement d'état de la phase A à la phase B est  $\Delta H_{A \rightarrow B}$

$$L_{A \rightarrow B} = T (V_B - V_A) \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} \quad \text{formule de clapeyron}$$

On peut l'obtenir cette même equation, à partir de la troisième relation de Maxwell :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad 3^{\text{ème}} \text{ rel de Maxwell}$$

Lors d'un changement d'état T reste constante :  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{dS}{dV}$  P et T sont indépendantes du volume :

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} \quad \text{par conséquent on a : } \frac{dS}{dV} = \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} \quad \text{ou encore } \Delta S = \Delta V \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}}$$

$$\text{Or } mL_{A \rightarrow B} = \Delta H = T \Delta S = T \Delta V \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}}$$

On retrouve bien la formule de Clapeyron : Cette relation est valable à n'importe quel équilibre entre deux phases d'un corps pur.

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{1}{T} \frac{L_{A \rightarrow B}}{V_B - V_A}$$



### III.4.6.2. diagramme d'un corps pur

#### III.4.6.2.1. Courbe de vaporisation

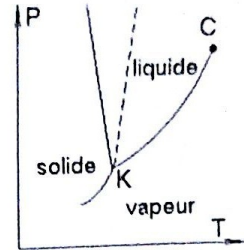
La courbe de vaporisation est le lieu des points du plan P et T où il y a coexistence du liquide et du gaz en équilibre. C'est un système monovariant → il existe une relation  $P = f(T)$ .

En appliquant l'équation de Clapeyron on obtient :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vapo}} = \frac{1}{T} \frac{L_{\text{vapo}}}{v_{\text{gaz}} - v_{\text{liq}}} \text{ or } v_{\text{vap}} \gg v_{\text{liquide}} \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vapo}} = \frac{1}{T} \frac{L_{\text{vapo}}}{v_{\text{gaz}}}$$

Si le gaz est parfait,  $v_{\text{gaz}} = RT/P$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vapo}} = P \frac{L_{\text{vapo}}}{RT^2} \rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{L_{\text{vapo}}}{R} \frac{dT}{T^2}$$



#### III.4.6.2.2. Courbe de sublimation

Sur cette courbe, il y a coexistence du solide et du gaz

$$\rightarrow \ln P = - \frac{L_{\text{vapo}}}{RT} + C^{\text{te}}$$

L'équation de Clapeyron s'écrit :  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{subl}} = \frac{1}{T} \frac{L_{\text{subl}}}{v_{\text{gaz}} - v_{\text{solide}}}$

$$\text{ou encore } P = P_0 e^{-\frac{L_{\text{vapo}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

$$\text{or } v_{\text{vap}} \gg v_{\text{solide}} \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{subl}} = \frac{1}{T} \frac{L_{\text{subl}}}{v_{\text{gaz}}}$$

Pour un gaz parfait, en procédant comme pour la

vaporisation on obtient :

$$\ln P = - \frac{L_{\text{subl}}}{RT} + C^{\text{te}} \text{ ou encore } P = P_0 e^{-\frac{L_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

→ variation exponentielle de P en fonction de T.

#### III.4.6.2.3. Courbe de fusion

Elle correspond à l'équilibre solide ↔ liquide

$$\text{En appliquant l'équation de Clapeyron on a : } \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fusion}} = \frac{1}{T} \frac{L_{\text{fusion}}}{v_{\text{liquide}} - v_{\text{solide}}}$$

$$\text{or } v_{\text{vap}} \approx v_{\text{solide}} \text{ ceci correspond à une pente } \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fusion}} \propto \infty$$

positive si  $v_{\text{vap}} > v_{\text{solide}}$

cas général

négative si  $v_{\text{vap}} < v_{\text{solide}}$

cas de l'eau, bismuth, étain.

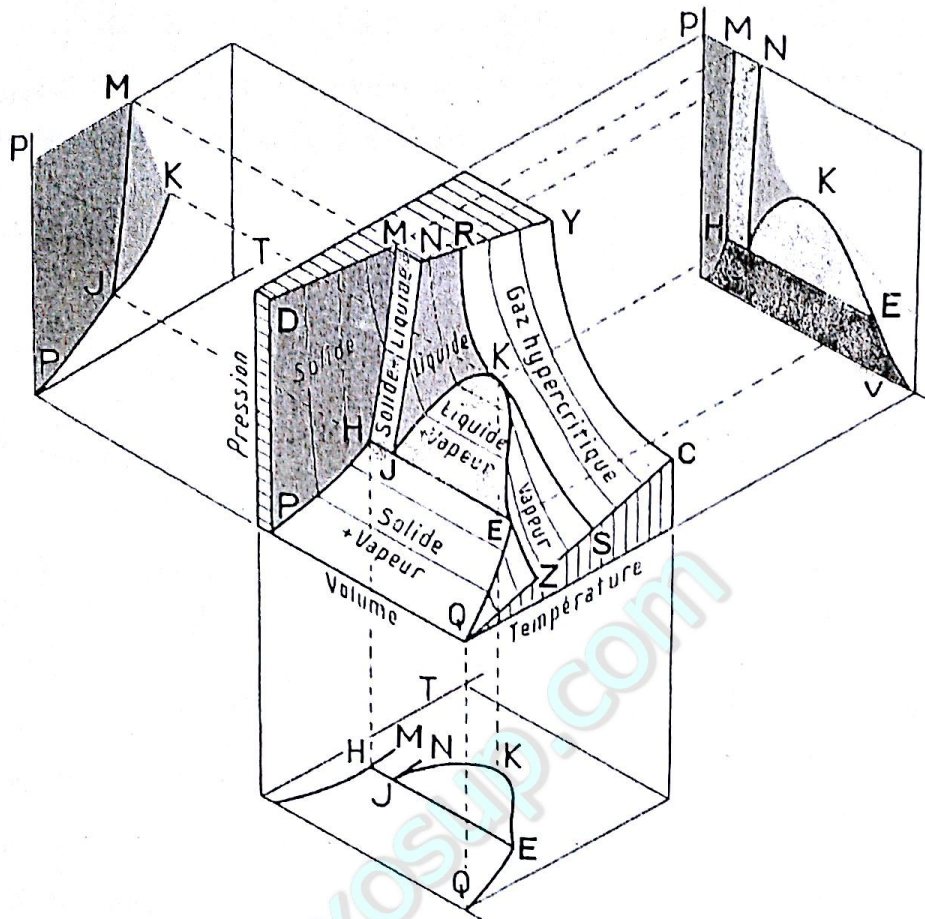
#### III.4.6.2.5. Remarques

Au point triple K, la variance en ce point est nulle  $v = C + 2 - \phi = 1 + 2 - 3 = 0$

et  $T_{\text{liq}} = T_{\text{sol}} = T_{\text{gaz}}$  et  $P_{\text{liq}} = P_{\text{sol}} = P_{\text{gaz}}$  On a aussi  $\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{vapo}} + \Delta H_{\text{fusion}}$

$$\text{Sachant que } v_{\text{vap}} \approx v_{\text{solide}} \quad \frac{1}{T} \frac{L_{\text{subl}}}{v_{\text{gaz}} - v_{\text{solide}}} > \frac{1}{T} \frac{L_{\text{vapo}}}{v_{\text{gaz}} - v_{\text{liq}}} \rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{subl}} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vapo}}$$

La pente de la courbe de sublimation est supérieure à celle de vaporisation.



**Surface d'état d'un corps pur.**

La surface d'état d'un corps pur réel présente les domaines suivants :

- RKSCY : domaine du gaz ;
- KEZS : domaine de la vapeur sèche ;
- JKE : domaine de la vapeur humide (vapeur saturée + liquide saturée) ;
- JNRK : domaine du liquide ;
- MNJH : domaine d'équilibre liquide saturé + solide saturé ;
- DMHP : domaine du solide ;
- HJEQP : domaine d'équilibre solide saturé + vapeur saturée.

Ces différents domaines sont délimités par les courbes suivantes :

- ZE : vapeur saturée en solide.
- EK : vapeur saturée en liquide ;
- SKR : isotherme critique ;
- JK : liquide saturé en vapeur ;
- JN : liquide saturé en solide ;
- HM : solide saturé en liquide ;
- HP : solide saturé en vapeur.